

538,190

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. Juli 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/055097 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 73/18**

[DE/DE]; Scheidener Strasse 2, 66679 Losheim am See  
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013529

(74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** usw.; Industriepark Höchst, Geb.  
F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. Dezember 2003 (02.12.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, JP, KR,  
MX, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
102 58 580.6 16. Dezember 2002 (16.12.2002) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **CELANESE VENTURES GMBH** [DE/DE]; 65926  
Frankfurt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KIEFER, Joachim**

(54) Title: HIGH-MOLECULAR POLYAZOLES

(54) Bezeichnung: HOCHMOLEKULARE POLYAZOLE

(57) Abstract: The invention relates to novel high-molecular polyazoles that, due to their high molecular weight and expressed as IV, are suited for producing fibers, films and membranes as well as shaped bodies when provided in a quantity of at least 1.3 dl/g. The invention also relates to a method for producing high-molecular polyazoles.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige hochmolekulare Polyazole, die aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes, ausgedrückt als IV von mindestens 1,3 dl/g, zur Herstellung von Fasern, Filmen und Membranen sowie von Formkörpern geeignet sind. Des weiteren beschreibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung hochmolekulare Polyazole.

WO 2004/055097 A1

Celanese Ventures GmbH

## Hochmolekulare Polyazole

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige hochmolekulare Polyazole, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Polyazole wie beispielsweise Polybenzimidazole (@Celazole) sind seit langem bekannt. Die Herstellung derartiger Polybenzimidazole (PBI) erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl mit Isophthalsäure oder Diphenyl-isophthalat bzw. deren Estern in der Schmelze. Bei der Reaktion mit DPIP entsteht als Nebenprodukt gasförmiges Phenol, das zu einer starken Schaumbildung und Volumenexpansion führt. Das entstehende Präpolymer erstarrt im Reaktor und wird anschließend mechanisch zerkleinert. Anschließend wird das pulverförmige Präpolymer in einer Festphasen-Polymerisation bei Temperaturen von bis zu 400°C endpolymerisiert und das gewünschte Polybenzimidazole erhalten.

Zur Herstellung von Polymerfolien bzw. Polymerfasern wird das PBI in einem weiteren Schritt in polaren, aprotischen Lösemitteln wie beispielsweise Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und eine Folie bzw. eine Faser mittels klassischer Verfahren erzeugt.

Bei der Herstellung der Lösungen hat sich gezeigt, daß diese stark von den Eigenschaften des eingesetzten Polyazols abhängen. Insbesondere die beobachtete Gelbildungen und andere Kristallisationseffekte führen zu einer geringen Lagerfähigkeit der Lösungen. Diese Probleme sind bereits in der Deutschen Patentanmeldung Nr. 10052237.8 beschrieben. Die dort beschriebene Prozedur ist jedoch sehr aufwendig und führt zu einer schlechten Ausbeute an eingesetztem Polyazolpolymeren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ein Polyazol bereitzustellen, das die vorstehenden Probleme überwindet und andererseits die hervorragenden physikalischen Eigenschaften ausweist.

Es wurde nunmehr gefunden, daß hochmolekulare Polyazole einerseits zur Bildung von lagerstabilen Lösungen führen und andererseits die hervorragenden physikalischen Eigenschaften bislang bekannter Polyazole noch übertreffen. Die hochmolekularen Polyazole werden zudem in einfacher Weise bereitgestellt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Polyazole deren Molekulargewicht gemessen als Intrinsische Viskosität mindestens 1,3 dl/g beträgt erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei

- Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren,
- B) Erwärmen der Mischung erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 300°C,
  - C) Zerkleinern der gemäß Schritt B) erhaltenen Masse und Fraktionierung der erhaltenen Teilchen,
  - D) Erwärmen der Teilchenfraktion 300µm bis 1000µm unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 450°C, vorzugsweise bis zu 400°C, und abkühlen.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen Carbonsäuren handelt es sich um Di-carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride oder deren Säurechloride. Der Begriff aromatische Carbonsäuren umfasst gleichermaßen auch heteroaromatische Carbonsäuren. Vorzugsweise handelt es sich bei den aromatischen Dicarbonsäuren um Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten heteroaromatischen Carbonsäuren handelt es sich um heteroaromatischen Di-carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride. Als Heteroaromatische Carbonsäuren werden aromatische Systeme verstanden welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten. Vorzugsweise handelt es sich um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6 -Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-

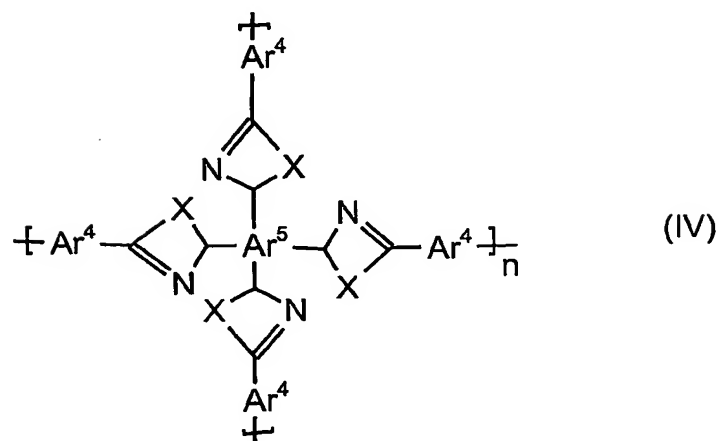
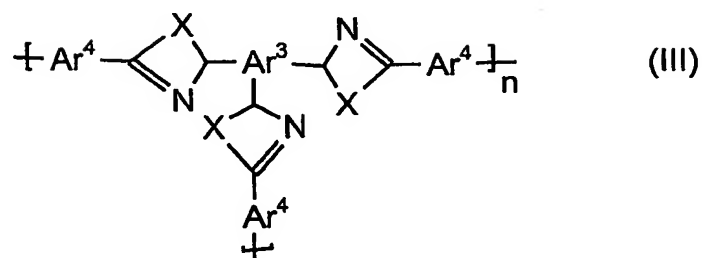
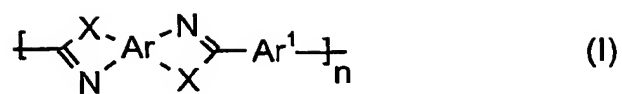
Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure. Sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

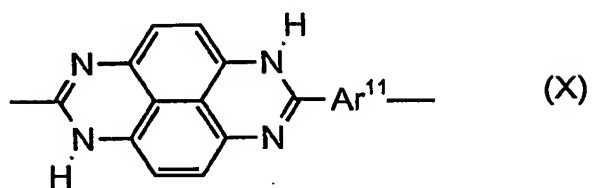
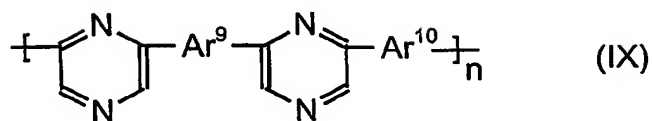
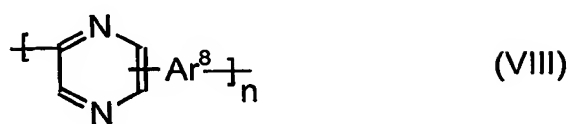
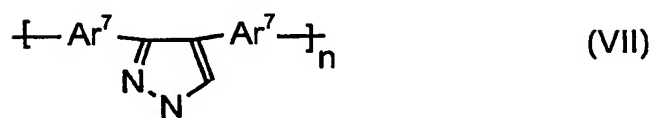
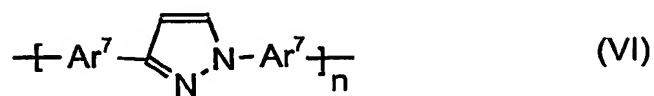
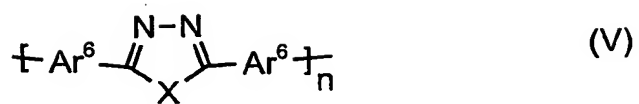
Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren handelt es sich bevorzugt um Diaminbenzoesäure und deren Mono und Dihydrochloridderivate.

Bevorzugt werden in Schritt A) Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Carbonsäuren einzusetzen. Besonders bevorzugt werden Mischungen eingesetzt, die neben aromatischen Carbonsäuren auch heteroaromatische Carbonsäuren enthalten. Das Mischungsverhältnis von aromatischen Carbonsäuren zu heteroaromatischen Carbonsäuren beträgt zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1.

Bei diesen Mischungen handelt es sich insbesondere um Mischungen von N-heteroaromatischen Di-carbonsäuren und aromatischen Dicarbonsäuren bzw. deren Ester. Nicht limitierende Beispiele dafür sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure. Bevorzugt handelt es sich um Di-Phenyl-Isophthalat (DPIP) und deren Ester.

Das erfindungsgemäß gebildete Polymer auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X)





worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- n eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.

Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Tetrazin, Pyrol, Pyrazol, Anthracen, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>8</sup>, Ar<sup>7</sup>, Ar<sup>8</sup>, Ar<sup>9</sup>, Ar<sup>10</sup>, Ar<sup>11</sup> beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>8</sup>, Ar<sup>7</sup>, Ar<sup>8</sup>, Ar<sup>9</sup>, Ar<sup>10</sup>, Ar<sup>11</sup> ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (X) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

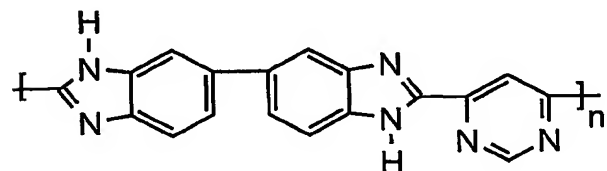
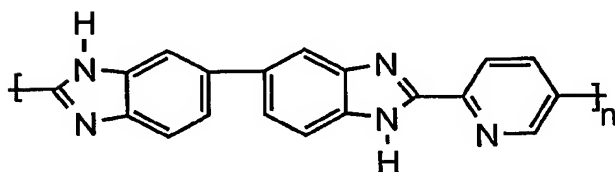
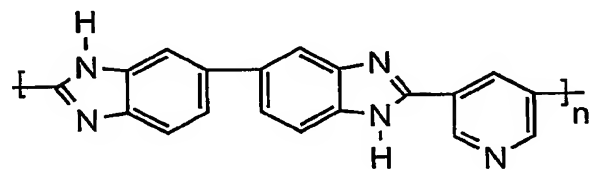
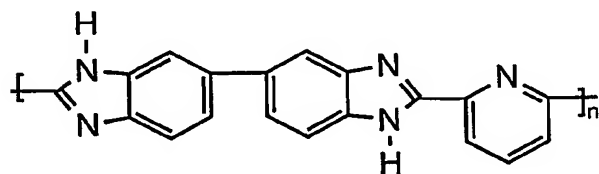
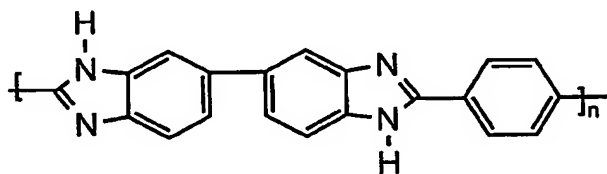
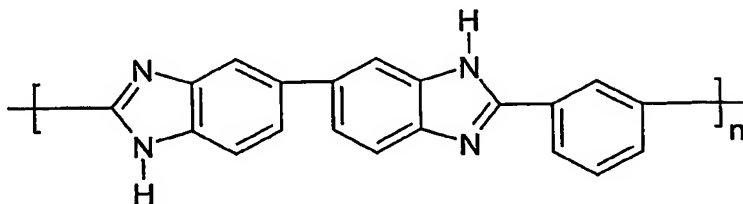
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

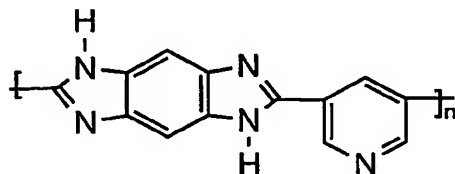
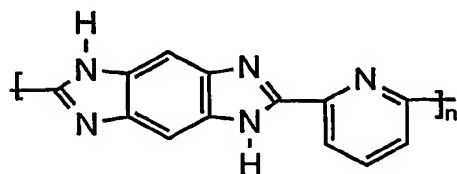
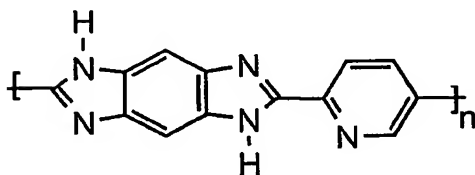
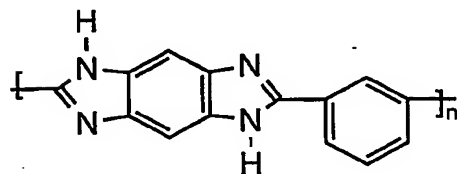
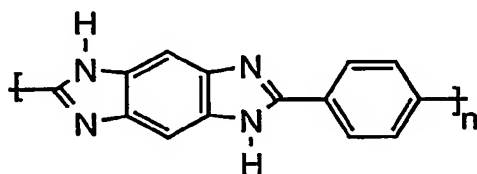
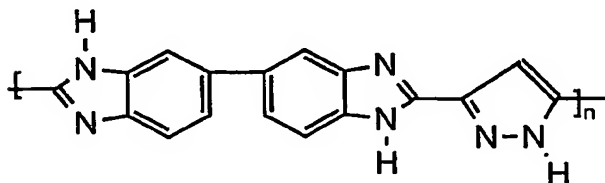
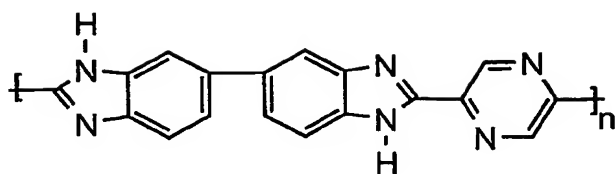
Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

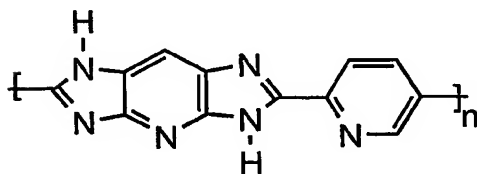
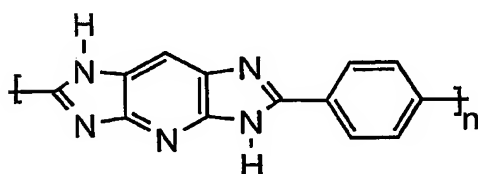
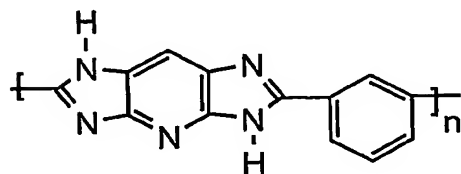
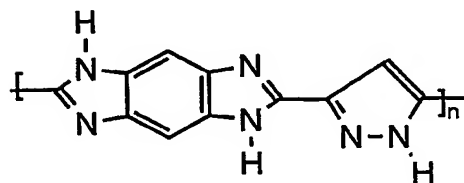
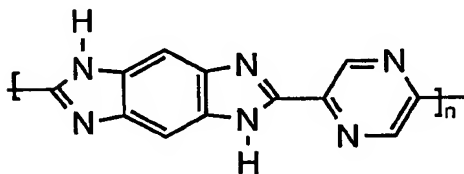
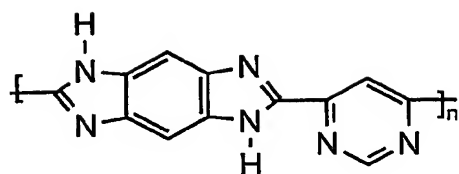
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere

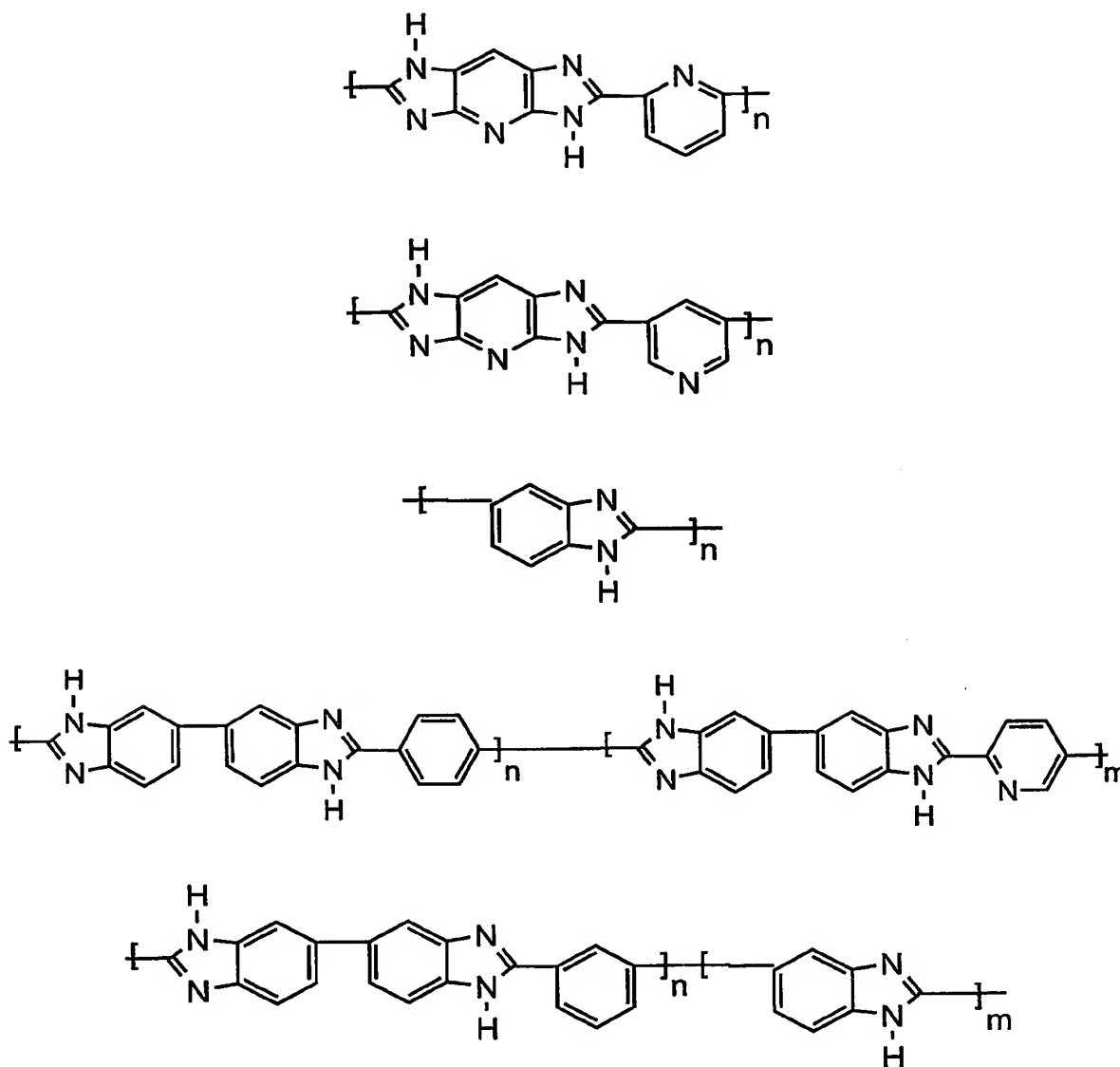


enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:









wobei  $n$  und  $m$  eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

Die erfindungsgemäßen Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 1,3 dl/g, insbesondere mindestens 1,4 dl/g, und liegt somit deutlich über dem von handelsüblichem Polybenzimidazol ( $IV < 1,1$  dl/g).

Die Erwärmung gemäß Schritt B) erfolgt unter Inertgas und vorzugsweise unter Ausschluß von Feuchtigkeit. Die Erwärmung erfolgt für eine Dauer von 30 Minuten bis zu 24 Stunden, vorzugsweise zwischen 1 Stunde und 15 Stunden, insbesondere zwischen 2 Stunden und 10 Stunden. Zur besseren Verteilung der einzubringenden Wärme ist es von Vorteil für eine

innige Durchmischung der zu erwärmenden Masse zu sorgen. Vorzugsweise wird die Masse in Schritt B) gerührt. Dieses hat einen weiteren Vorteil, da die im Temperaturbereich von 170 bis 270°C zu beobachtende Schaumbildung kontrolliert bzw. reduziert werden kann. Es ist von Vorteil, einen Rührer zu wählen der geeignet ist, die Zerkleinerung der gemäß Schritt B) erhaltenen schaumartigen Masse, in Schritt C), zu bewerkstelligen. Die erhaltenen Partikel können, sofern die Zerkleinerung mit dem vorhandenen Rührer noch unzureichend war, weiter zerkleinert werden.

Zur Ermittlung der Teilchengröße und der Teilchengrößen-Verteilung existieren eine Reihe von Meßmethoden. Im Rahmen dieser Erfindung genügt zur Teilchengrößen-Bestimmung die Siebanalyse, so daß in Schritt C) eine Fraktionierung durch Siebung erfolgt. Grundsätzlich sind jedoch auch alle anderen Fraktionierungsmethoden geeignet, die zu einer entsprechenden Aufteilung führen.

Zur erfindungsgemäßen Fraktionierung wird in einer Siebmaschine ein Satz von Sieben verschiedener Maschenweiten übereinander angeordnet. Bei der Siebanalyse wird die Korngröße durch die Maschenweite desjenigen Siebes bestimmt, welches das Korn (Siebdurchlauf, Unterkorn) gerade noch passieren läßt. Die Siebe werden nach lichter Maschenweite in Micrometer charakterisiert.

Auf diese Art und Weise wird die Teilchenfraktion 300 µm bis 1000 µm von den restlichen Teilchen abgetrennt und anschließend in Schritt D) eingesetzt. Die in Schritt D) eingesetzten Materialien enthalten mindestens 90 Gew.-% der Teilchenfraktion 300 µm bis 1000 µm, vorzugsweise mindestens 95 Gew.-%, insbesondere mindestens 98 Gew.-%.

Die Fraktionierung der Teilchen in Schritt C) erfolgt vorzugsweise unter Inertgas und unter Ausschluß von Feuchtigkeit. Sollte dies nicht möglich sein, so kann eine Trocknung der weiterzuverarbeitenden Teilchenfraktion erforderlich werden. Der Restwassergehalt der in Schritt D) verwendeten Teilchen sollte 5 Gew.-%, vorzugsweise 3 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-%, nicht übersteigen. Die Trocknung kann mittels bekannter Verfahren erfolgen.

Anschließend wird in Schritt D) die Teilchenfraktion 300 µm bis 1000 µm unter Inertgas, vorzugsweise unter Ausschluß von Feuchtigkeit, auf Temperaturen von bis zu 450°C, vorzugsweise von bis zu 400°C, erwärmt. Die Mindesttemperatur in Schritt beträgt 300°C, vorzugsweise mehr als 350°C. Die Behandlungsdauer beträgt in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur zwischen 15 Minuten und bis zu 24 Stunden, vorzugsweise zwischen 30 Minuten und 15 Stunden, insbesondere zwischen 1 Stunde und 10 Stunden. Zur besseren Verteilung der einzubringenden Wärme ist es von Vorteil für eine innige Durchmischung der zu erwärmenden Masse zu sorgen. Vorzugsweise wird in Schritt D) gerührt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann Schritt D) in einem separaten Reaktor durchgeführt werden und die gewünschte Teilfraktion als Depotsubstanz zwischengelagert werden. Vorzugsweise wird Schritt D) in einem separaten Reaktor durchgeführt.

In Schritt D) erfolgt die Kondensation zum Polyazopolymere und der Aufbau des hohen Molekulargewichtes.

Nach Abkühlung kann das Molekulargewicht bestimmt werden.

Die erfindungsgemäßen Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 1,3 dl/g, insbesondere mindestens 1,4 dl/g, und liegt somit deutlich über dem von handelsüblichem Polybenzimidazol ( $IV < 1,1$  dl/g).

Aufgrund des hohen Molekulargewichtes eignen sich die erfindungsgemäßen Polyazole besonders gut zur Herstellung von Formkörpern, Fasern, insbesondere hochfesten Fasern, und Folien bei denen hohe Ansprüche an die mechanischen Eigenschaften gestellt werden. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen hochmolekularen Polyazols besteht darin, dass diese stabilere Lösungen bildet, die eine verbesserte Lagerfähigkeit besitzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch Lösungen des erfindungsgemäßen hochmolekularen Polyazols in polaren, aprotischen Lösemitteln, insbesondere in Dimethylacetamid. Die allgemeine Herstellung solcher Lösungen ist beispielsweise in der Deutschen Patentanmeldung 10052237.8 beschrieben. Derartige Lösungen eignen sich zur Beschichtung von Oberflächen, insbesondere von Metalloberflächen.

Welterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formkörper die durch Sinterung oder Tempern des erfindungsgemäßen hochmolekularen Polyazols, vorzugsweise durch Sinterung oder Tempern in Formen, erhalten werden.

Hierbei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das erfindungsgemäße hochmolekulare Polyazol eine Vernetzung aufweist. Insofern das erfindungsgemäße Material in diesem Gebiet Verwendung findet, wird in Schritt A) auch Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure zugesetzt. Hierdurch wird die gewünschte Verzweigung/ Vernetzung im erfindungsgemäßen Polymeren erzielt.

Bei den in Schritt A) zugesetzten Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride oder deren Säurechloride, handelt es sich vorzugsweise deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester. Besonders bevorzugt handelt es sich um 1,3,5-Benzol-tricarbonsäure (Trimesic acid), 1,2,4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitic acid), (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure, 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure,

3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

Der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%.

Auch derartige hochmolekulare Polyazole sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die aus dem erfindungsgemäßen hochmolekularen Polyazollösungen hergestellten Filme weisen verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten Polymerfolien auf und eignen sich als Separationsmembranen

Solche Separationsmembranen können als dichte Polymerfilme, poröse Hohlfasermembranen oder als poröse, offenzellige Polymerfilme gegebenenfalls mit kompakter Deckschicht hergestellt werden.

Zur Herstellung einer porösen Membran kann eine erfindungsgemäße Polymerlösung zusätzlich einen sogenannten Porenbildner, wie zum Beispiel Glycerin, enthalten die, je nach Wahl der Zusammensetzung des Fällmittels, zu unterschiedlichen Morphologien der Separationsmembranen führen.

Für Separationsanwendungen werden folgende Strukturen bevorzugt: i) symmetrische, poröse Struktur; ii) Asymmetrische poröse Struktur mit einer Polymerverdichtung nahe einer Membranoberfläche. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen solcher besonders geeigneter Strukturen von Polybenzimidazolmembran sind in Journal of Membrane Science Band 20 ,1984, Seiten 147-66 offenbart.

Solche Phaseninversionsmembranen und Strukturen sind dem Fachmann bekannt. Membranen mit symmetrischer poröser Struktur werden angewendet als Separations- bzw. Filtrationsmembranen für Luft und Gasfiltration oder der Mikro- oder Ultrafiltration für Flüssigkeiten. Membranen mit asymmetrischer, poröser Struktur können vielseitig zur Umkehrosmose insbesondere Wasserentsalzung, Dialyse oder Gasaufbereitung benutzt werden.

Eine besonders zweckmäßige Anwendung ist die Separation von Wasserstoff und Kohlendioxid aus Gasgemischen in Kombination mit einem porösen metallischen Träger. Alternative Technologien zur CO<sub>2</sub>-Trennung benötigen wegen der geringen thermischen Stabilität der Polymermembran eine Abkühlung des Gases auf 150°C wodurch der Wirkungsgrad verringert wird. Die erfindungsgemässen Separationsmembranen auf Basis

von Polyazolen können bis zu einer Temperatur von 400°C dauerhaft betrieben werden und führen so zu einer Erhöhung der Ausbeute und einer Verringerung der Kosten.

Für weitere Informationen über Separationsmembranen auf Basis von Polyazolen wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente WO 98/14505; US-A-4693815; US-A-4693824; US-A-375262; US-A-3737042; US-A-4512894; US-A-448687; US-A-3841492 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Separationsmembranen wird durch die vorliegende Erfindung mit umfaßt und ist Bestandteil der vorliegenden Beschreibung. Insbesondere können solche Separationsmembranen in Form von flachen Filmen oder als Hohlfasermembranen hergestellt werden.

Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Polymerfolie zusätzlich noch Füllstoffe, insbesondere nano-skalierte Füllstoffe, zugesetzt werden.

Nicht limitierende Beispiele für derartige Füllstoffe sind

Oxide wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$

Silikate wie Zeolithe, Zeolithe( $\text{NH}_4^+$ ), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite, H-Mordenite,  $\text{NH}_4$ -Analcine,  $\text{NH}_4$ -Sodalite,  $\text{NH}_4$ -Gallate, H-Montmorillonite

Füllstoffe wie Carbide, insbesondere  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Fasern, insbesondere Glasfasern, Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen.

Als weiteres kann die Polymerfolie auch Additive enthalten, die die im Betrieb bei der Gasfiltration möglicherweise erzeugten Radikale abfangen oder zerstören.

Nicht limitierende Beispiele für solche Additive sind:

Bis(trifluormethyl)nitroxid, 2,2-Diphenyl-1-pikrinyldiazyl, Phenole, Alkylphenole, sterisch gehinderte Alkylphenole wie zum Beispiel Irganox, aromatische Amine, sterisch gehinderte Amine wie zum Beispiel Chimassorb; sterisch gehinderte Hydroxylamine, sterisch gehinderte Alkylamine, sterisch gehinderte Hydroxylamine, sterisch gehinderte Hydroxylaminether, Phosphite wie zum Beispiel Irgafos, Nitrosobenzol, Methyl.2-nitroso-propan, Benzophenon, Benzaldehyd-tert.-butylnitron, Cysteamin, Melanine, Bleioxide, Manganoxide, Nickeloxide, Cobaltoxide.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen Polymerfolien gehört unter anderem die Verwendung als Filtermedium in der Gasfiltration und -trennung bzw. Gasaufreinigung, sowie in der Umkehr-Osmose, als Substrate für flexible elektrische Schaltungen, als Batterieseparatoren, als Schutzfolie für elektrische Kabel, als Isolator in elektrischen Bauteilen und Vorrichtungen wie Kondensatoren, als Schutzfolie für Metall- und sonstige Oberflächen.



Die aus dem erfindungsgemäßen hochmolekularen Polyazollösungen hergestellten Fasern weisen verbesserte Materialeigenschaften, wie Festigkeit und E-Modul, gegenüber den bisher bekannten Polymerfasern auf und eignen sich insbesondere zur Herstellung hochfester Fasern. Insofern die Fasern für textile Zwecke eingesetzt werden sollen, werden diese noch mit verdünnter Schwefelsäure bei einer Temperatur oberhalb von 400°C, vorzugsweise oberhalb von 450°C, behandelt. Die hochfesten Fasern finden Verwendung als Verstärkungsfasern in sogenannten Composite-Materialien, Verbund-Werkstoffen und faserverstärkten Formteilen, insbesondere auch Polymerbasis.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Polymerfasern auf Basis von Polyazolen deren Molekulargewicht ausgedrückt als Intrinsische Viskosität mindestens 1,3 dl/g, vorzugsweise mindestens 1,4 dl/g, beträgt.

Die Herstellung dieser Fasern erfolgt mittels bekannter Methoden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird eine Lösung des erfindungsgemäßen hochmolekularen Polyazols in polaren, aprotischen Lösemitteln, insbesondere in Dimethylacetamid, mittel der für PBI bekannten Methoden extrudiert und anschließend das Lösemittel mit bekannten Methoden entfernt.

Die gebildeten Fasern können Endlos-Filamente sein oder - falls die Faserbildung analog der „Melt blow – Methode“ erfolgt - Stapelfaser-Charakter aufweisen. Die Titer der gebildeten Fasern unterliegen keiner Einschränkung, so daß auch Monofile, d.h. Draht-ähnliche Fasern herstellbar sind. Neben diesen sind auch Hohlfasern herstellbar. Der gewünschte Titer ergibt sich aus der beabsichtigten Verwendung der Faser. Das gesamte Handling der gebildeten Faser kann mittels bekannter Faser-Technologien (vgl. Complete Textile Glossary, Celanese Acetate LLC, 2000) erfolgen.

In einer Variante können die frisch gebildeten, noch lösemittelhaltigen Fasern, in ein Fällungsbad eingebracht werden. Dieses Einbringen erfolgt im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur (20°C) und der Siedetemperatur der Fällungs-Flüssigkeit (bei Normaldruck).

Als Fällungs-Flüssigkeit im Sinne der Erfindung werden bei Raumtemperatur [d.h. 20°C] flüssig vorliegende Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Ketone, Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), Ether (aliphatische und cycloaliphatische), Ester, Carbonsäuren, wobei die vorstehenden Gruppenmitglieder halogeniert sein können, Wasser, anorganischen Säuren (wie z.B. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Gemische derselben eingesetzt.

Vorzugsweise werden C1-C10 Alkohole, C2-C5 Ketone, C1-C10-Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), C2-C6-Ether (aliphatische und cycloaliphatische), C2-C5 Ester, C1-C3 Carbonsäuren, Dichlormethan, Wasser und Gemische derselben eingesetzt.

Nachfolgend wird die Faser von dem Fällungs-Flüssigkeit befreit. Dieses erfolgt vorzugsweise durch Trocknung, wobei die Temperatur und der Umgebungsdruck in Abhängigkeit vom Partial-Dampfdruck der Fällungs-Flüssigkeit gewählt wird. Üblicherweise erfolgt die Trocknung bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 20°C und 200°C. Eine schonendere Trocknung kann auch im Vakuum erfolgen. Die Trocknungsmethode unterliegt keiner Einschränkung.

Die Behandlung im Fällungsbad kann zur Ausbildung von porösen Strukturen, insbesondere bei Hohlfasern, führen. Je nach Verwendung sind diese für die nachfolgende Verwendung erwünscht.

Die aus dem erfindungsgemäßen hochmolekularen Polyazollösungen hergestellten Filme weisen, wie bereits vorstehend dargelegt, verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten Polymerfolien auf und eignen sich hervorragend als Ausgangsmaterials für die Herstellung von protonenleitenden Membranen.

Zur Herstellung von protonenleitenden Membranen wird aus der erfindungsgemäßen Polymerlösung zunächst eine Folie gegossen und das Lösemittel entfernt. Hierzu werden bevorzugt die in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 beschriebenen Maßnahmen durchgeführt. Anschließend wird die hochmolekulare Polymerfolie mit einem Dotierungsmittel benetzt oder in diesem eingelegt. Als Dotierungsmittel für die erfindungsgemäßen Polymermembranen werden Säuren vorzugsweise alle bekannten Lewis- und Brønsted-Säuren, insbesondere anorganische Lewis- und Brønsted-Säuren, oder Alkalihydroxide eingesetzt.

Neben diesen vorstehend genannten Säure ist auch der Einsatz von Polysäuren möglich, insbesondere Isopolysäuren und Heteropolysäuren sowie von Mischungen verschiedener Säuren. Dabei bezeichnen im Sinne der vorliegenden Erfindung Heteropolysäuren anorganische Polysäuren mit mindestens zwei verschiedenen Zentralatomen, die aus jeweils schwachen, mehrbasischen Sauerstoff-Säuren eines Metalls (vorzugsweise Cr, Mo, V, W) und eines Nichtmetalls (vorzugsweise As, I, P, Se, Si, Te) als partielle gemischte Anhydride entstehen. Zu ihnen gehören unter anderen die 12-Molybdato-phosphorsäure und die 12-Wolframatophosphorsäure.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Dotierungsmittel sind Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kaliumhydroxid. Ein ganz besonders bevorzugtes Dotierungsmittel ist Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Die erfindungsgemäßen Polymermembranen sind dotiert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnen dotierte Polymermembranen solche Polymermembranen, die aufgrund der Gegenwart von Dotierungsmitteln eine erhöhte Protonenleitfähigkeit im Vergleich mit den nicht dotierten Polymermembranen zeigen.

Verfahren zur Herstellung von dotierten Polymermembrane sind bekannt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden sie erhalten, indem man eine Folie des betreffenden Polymeren über eine geeignete Zeit, vorzugsweise 5 Minuten - 96 Stunden, besonders bevorzugt 1 - 72 Stunden, bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 100°C und gegebenenfalls erhöhtem Druck mit konzentrierter Säure, vorzugsweise mit hochkonzentrierter Phosphorsäure benetzt.

Über den Dotierungsgrad kann die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Polymermembran beeinflusst werden. Dabei nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration an Dotierungsmittel solange zu, bis ein maximaler Wert erreicht ist. Erfindungsgemäß wird der Dotierungsgrad angegeben als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein Dotierungsgrad zwischen 3 und 15, insbesondere zwischen 6 und 12, bevorzugt.

Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere besitzen sie sehr gute mechanische Eigenschaften und zeigen im Vergleich mit konventionellen Membranen eine verbesserte Lebensdauer.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen, dotierten Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils werden die dotierten Polymermembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten ist auch Bestandteil der Beschreibung.

Zur Bestimmung der inhärenten Viskosität (IV) wird das Polymer zunächst bei 160°C während 2 Stunden getrocknet. 100 mg des so getrockneten Polymers werden dann während 4 Stunden bei 80°C in 100 ml konzentrierter Schwefelsäure (mindestens 96 Gew.-%) gelöst. Die inhärente Viskosität wird aus dieser Lösung gemäss ISO 3105 mit einem Ubbelohde Viskosimeter bei einer Temperatur von 25°C ermittelt.

## BEISPIELE

## Beispiel 1

214,27 g TAB (Tetraaminobiphenyl) und 166,14 g Isophthalsäure wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in einem Quarzreaktor vorgelegt, welcher mit einem Rührer ausgestattet war. Anschließend wurde die Mischung unter Rühren für 1 Stunde auf 150°C, für 1 Stunde auf 190°C, für 1 Stunde auf 250°C, und anschließend 1,5 Stunden auf 290°C erhitzt. Zwischen 190°C und 250°C wurde eine starke Schaumbildung beobachtet. Anschließend wurde der gebildete Schaum mittels des vorhandenen Rührers in kleine Partikel zerkleinert. Nach weiteren 1,5 Stunden bei 290°C wurde der Reaktor abgekühlt und das Polymer mit einer Siebmaschine in 5 Fraktionen (<212, 212-300, 300-500, 500-1000 und >1000 µm) gesiebt.

Tabelle 1 zeigt die inhärenten Viskositäten (IV) und Anteile der einzelnen Fraktionen. Anschließend wurde jede einzelne Fraktion in einen Quarzreaktor gefüllt und unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 380°C unter Rühren für 3 Stunden polymerisiert, anschließend abgekühlt und die IV des Polymeren gemessen.

Die gefundenen IV-Ergebnisse der jeweiligen Polymerisation sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1:

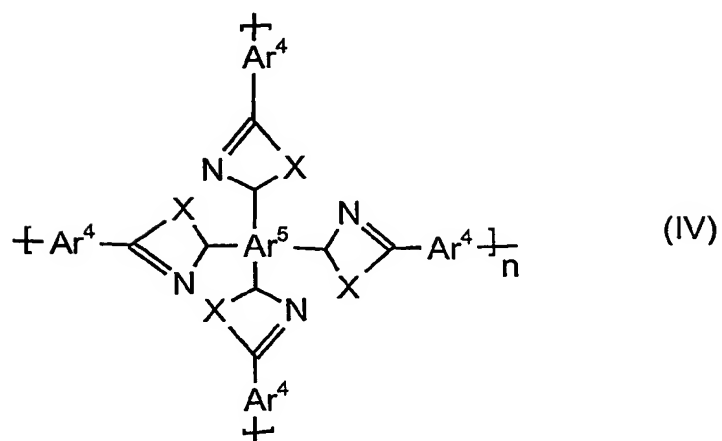
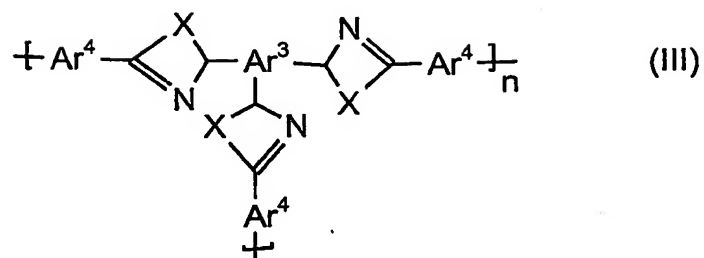
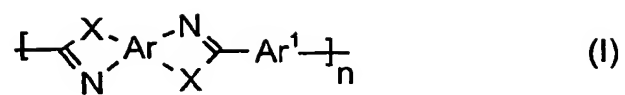
Partikelgröße [µm]	Prozent [%]	IV vor Fraktionierung	IV nach Endpolymerisation
<212	31,16	0,23	0,56
212-300	16,47	0,25	1,04
300-500	18,94	0,25	1,40
500-1000	27,38	0,26	1,44
>1000	6,06	0,25	1,17

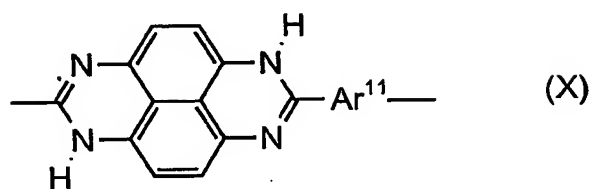
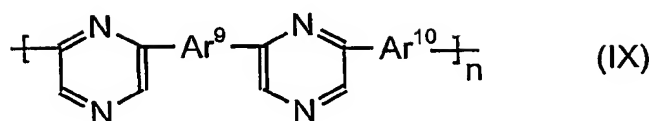
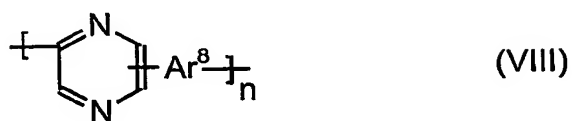
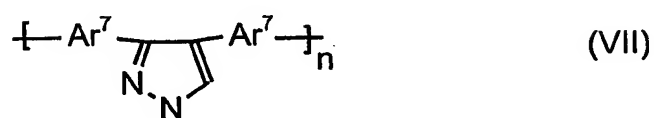
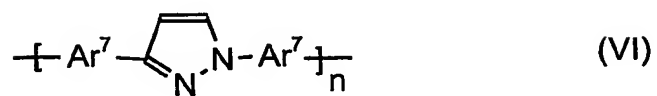
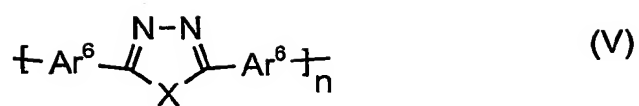
## Patentansprüche

1. Polymer auf Basis von Polyazolen deren Molekulargewicht gemessen als Intrinsische Viskosität mindestens 1,3 dl/g beträgt erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
  - A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren,
  - B) Erwärmen der Mischung erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 300°C,
  - C) Zerkleinern der gemäß Schritt B) erhaltenen Masse und Fraktionierung der erhaltenen Teilchen,
  - D) Erwärmen der Teilchenfraktion 300µm bis 1000µm unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 450°C, vorzugsweise bis zu 400°C, und abkühlen.
2. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Tetra-Amino-Verbindungen 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan
3. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Dicarbonsäuren Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,5-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterephthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphenylsäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride eingesetzt werden.
4. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Tri-carbonsäuren, Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester

oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, vorzugsweise 1,3,5-benzene-tricarboxylic acid (trimesic acid); 1,2,4-benzene-tricarboxylic acid (trimellitic acid); (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-biphenyltricarboxylic acid; 3,5,4'-biphenyltricarboxylic acid und/oder 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid eingesetzt werden.

5. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Tetracarbonsäuren deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, vorzugsweise Benzol 1,2,4,5-tetracarbonsäuren; Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuren 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid; Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure eingesetzt werden.
6. Polymer gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%. beträgt.
7. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als heteroaromatische Carbonsäuren heteroaromatische Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetracarbonsäuren eingesetzt werden, welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten, vorzugsweise Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure, sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.
8. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X)



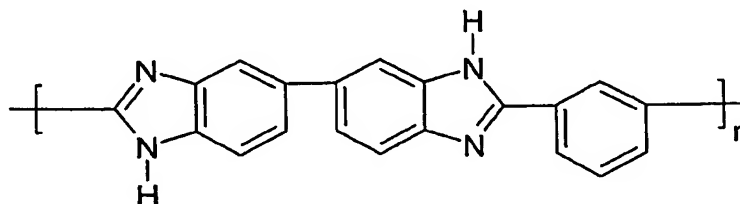


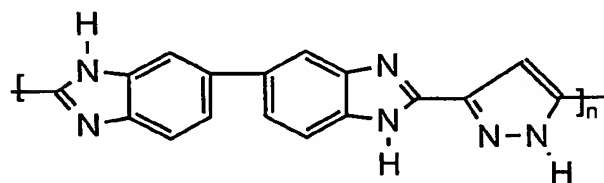
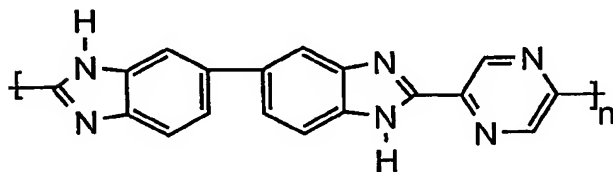
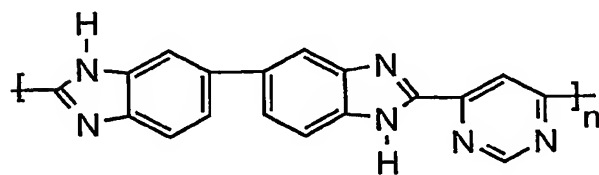
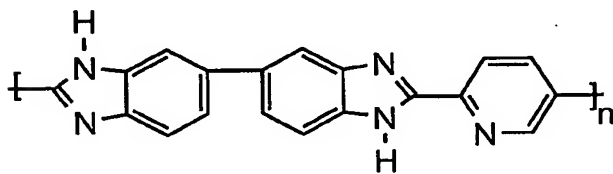
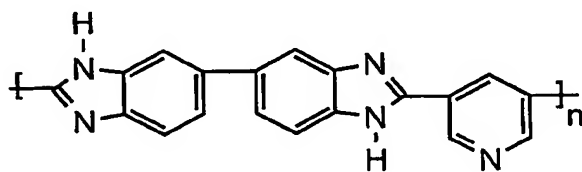
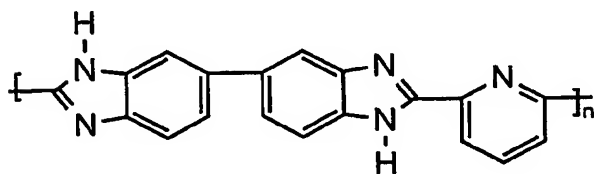
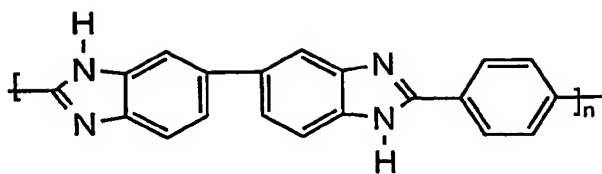


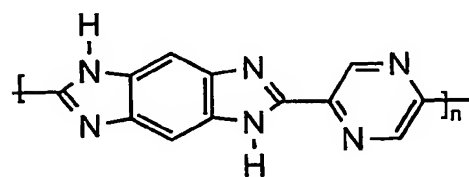
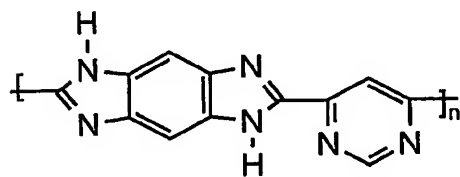
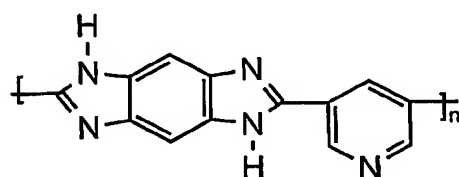
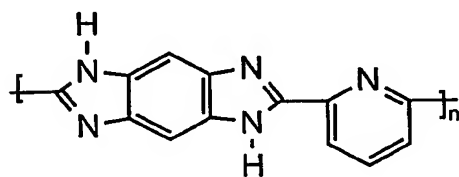
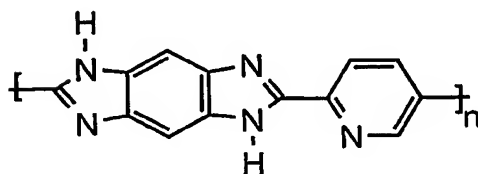
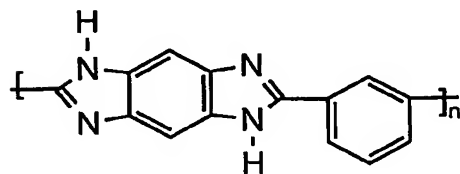
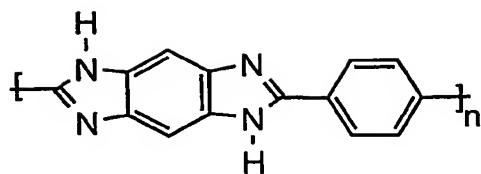
worin

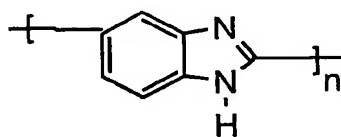
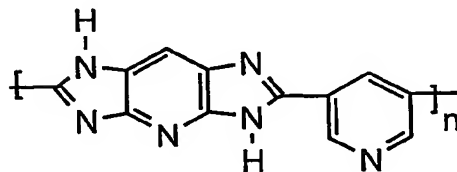
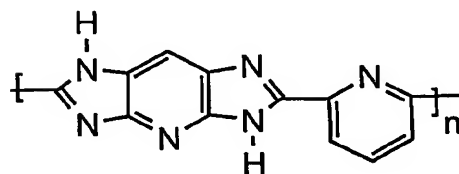
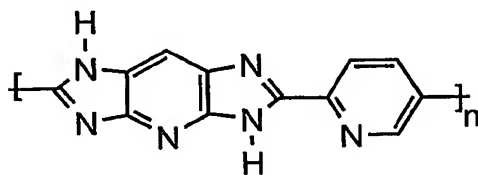
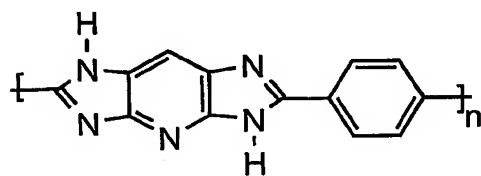
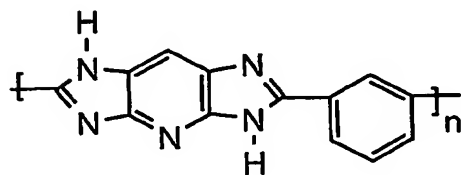
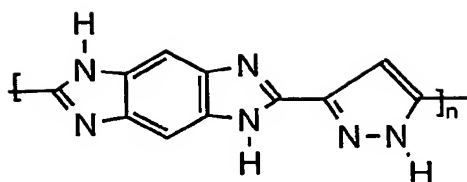
- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt und
- n eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist, enthält.

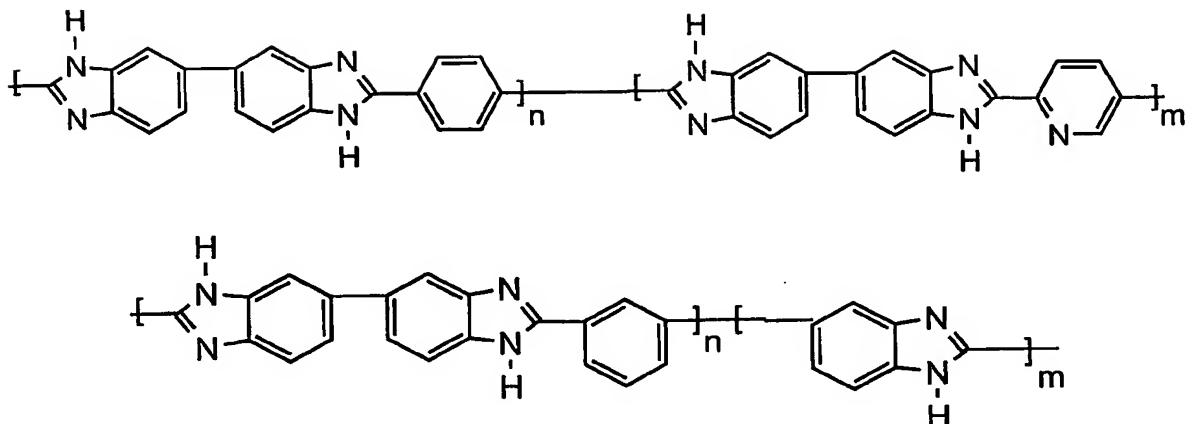
9. Polymer gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe Polybenzimidazol, Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole und Poly(tetrazapyrene) handelt.
10. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Polymer enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten der Formel











wobei  $n$  und  $m$  eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist, handelt.

11. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt D) eingesetzte Teilchenfraktion mindestens 90 Gew.-% der Teilchenfraktion 300µm bis 1000µm enthält.
12. Verwendung des Polymeren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Lösungen des Polymeren in polaren, aprotischen Lösemitteln, Formkörpern, Folien, Fasern und/oder Beschichtungen.
13. Polymerlösungen enthaltend Polymere gemäß Anspruch 1 gelöst in polaren, aprotischen Lösemitteln.
14. Verwendung der Polymerlösung gemäß Anspruch 13, zur Herstellung von Formkörpern, Faser, Folien und/oder Beschichtungen.
15. Formkörper enthaltend ein mindestens ein Polymer gemäß Anspruch 1.
16. Faser enthaltend ein mindestens ein Polymer gemäß Anspruch 1.
17. Folie enthaltend ein mindestens ein Polymer gemäß Anspruch 1.
18. Beschichtung enthaltend ein mindestens ein Polymer gemäß Anspruch 1.
19. Verwendung der Folie gemäß Anspruch 17 in der Filtration und/oder Separation von Gasen und/der Flüssigkeiten, in der Umkehrosmose, oder zur Herstellung einer protonenleitenden Membran.

20. Protonenleitende Membran enthaltend mindestens ein Polymer gemäß Anspruch 1 und mindestens ein Dotierungsmittel.
21. Verwendung der Membran gemäß Anspruch 20 in elektrischen Kondensatoren, Batteriesystemen, in der Elektrolyse, oder zur Herstellung einer Membran-Elektroden Einheit für Brennstoffzellen.
22. Membran-Elektroden Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine protonenleitende Membran gemäß Anspruch 20.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/13529

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G73/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 422 177 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 21 January 1976 (1976-01-21) example 1 claim 12	1-22
X	EP 0 476 560 A (DOW CHEMICAL CO) 25 March 1992 (1992-03-25) page 10, line 36 - line 37 example 6	1-22
X	US 4 154 919 A (SHERATTE MARTIN B) 15 May 1979 (1979-05-15) example 4 claim 5	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

1 March 2004

Date of mailing of the International search report

08/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Müller, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/13529

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 100 52 237 A (CELANESE VENTURES GMBH) 1 August 2002 (2002-08-01) cited in the application page 5, line 4 - line 18 -----	1-22
A	US 4 535 144 A (CHOE EUI W ET AL) 13 August 1985 (1985-08-13) column 8, line 36 -----	1-22



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13529

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1422177	A	21-01-1976	DE 2323907 A1	28-11-1974
			AU 6813674 A	23-10-1975
			FR 2228809 A1	06-12-1974
			IT 1017586 B	10-08-1977
EP 0476560	A	25-03-1992	US 5091500 A	25-02-1992
			CA 2051929 A1	22-03-1992
			DE 69109784 D1	22-06-1995
			DE 69109784 T2	30-11-1995
			EP 0476560 A1	25-03-1992
			JP 3033273 B2	17-04-2000
			JP 5320338 A	03-12-1993
US 4154919	A	15-05-1979	NONE	
DE 10052237	A	01-08-2002	DE 10052237 A1	01-08-2002
			BR 0114739 A	23-12-2003
			CA 2426224 A1	17-04-2003
			WO 0236661 A1	10-05-2002
			EP 1330485 A1	30-07-2003
US 4535144	A	13-08-1985	US 4533725 A	06-08-1985
			CA 1214897 A1	02-12-1986
			DE 3475407 D1	05-01-1989
			EP 0115945 A2	15-08-1984
			JP 1763236 C	28-05-1993
			JP 4050928 B	17-08-1992
			JP 59142223 A	15-08-1984

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13529

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G73/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 422 177 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 21. Januar 1976 (1976-01-21) Beispiel 1 Anspruch 12	1-22
X	EP 0 476 560 A (DOW CHEMICAL CO) 25. März 1992 (1992-03-25) Seite 10, Zeile 36 - Zeile 37 Beispiel 6	1-22
X	US 4 154 919 A (SHERATTE MARTIN B) 15. Mai 1979 (1979-05-15) Beispiel 4 Anspruch 5	1-22



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. März 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/03/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Müller, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13529

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 100 52 237 A (CELANESE VENTURES GMBH) 1. August 2002 (2002-08-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 4 - Zeile 18 -----	1-22
A	US 4 535 144 A (CHOE EUI W ET AL) 13. August 1985 (1985-08-13) Spalte 8, Zeile 36 -----	1-22

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13529

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 1422177	A	21-01-1976	DE	2323907 A1	28-11-1974
			AU	6813674 A	23-10-1975
			FR	2228809 A1	06-12-1974
			IT	1017586 B	10-08-1977
EP 0476560	A	25-03-1992	US	5091500 A	25-02-1992
			CA	2051929 A1	22-03-1992
			DE	69109784 D1	22-06-1995
			DE	69109784 T2	30-11-1995
			EP	0476560 A1	25-03-1992
			JP	3033273 B2	17-04-2000
			JP	5320338 A	03-12-1993
US 4154919	A	15-05-1979	KEINE		
DE 10052237	A	01-08-2002	DE	10052237 A1	01-08-2002
			BR	0114739 A	23-12-2003
			CA	2426224 A1	17-04-2003
			WO	0236661 A1	10-05-2002
			EP	1330485 A1	30-07-2003
US 4535144	A	13-08-1985	US	4533725 A	06-08-1985
			CA	1214897 A1	02-12-1986
			DE	3475407 D1	05-01-1989
			EP	0115945 A2	15-08-1984
			JP	1763236 C	28-05-1993
			JP	4050928 B	17-08-1992
			JP	59142223 A	15-08-1984